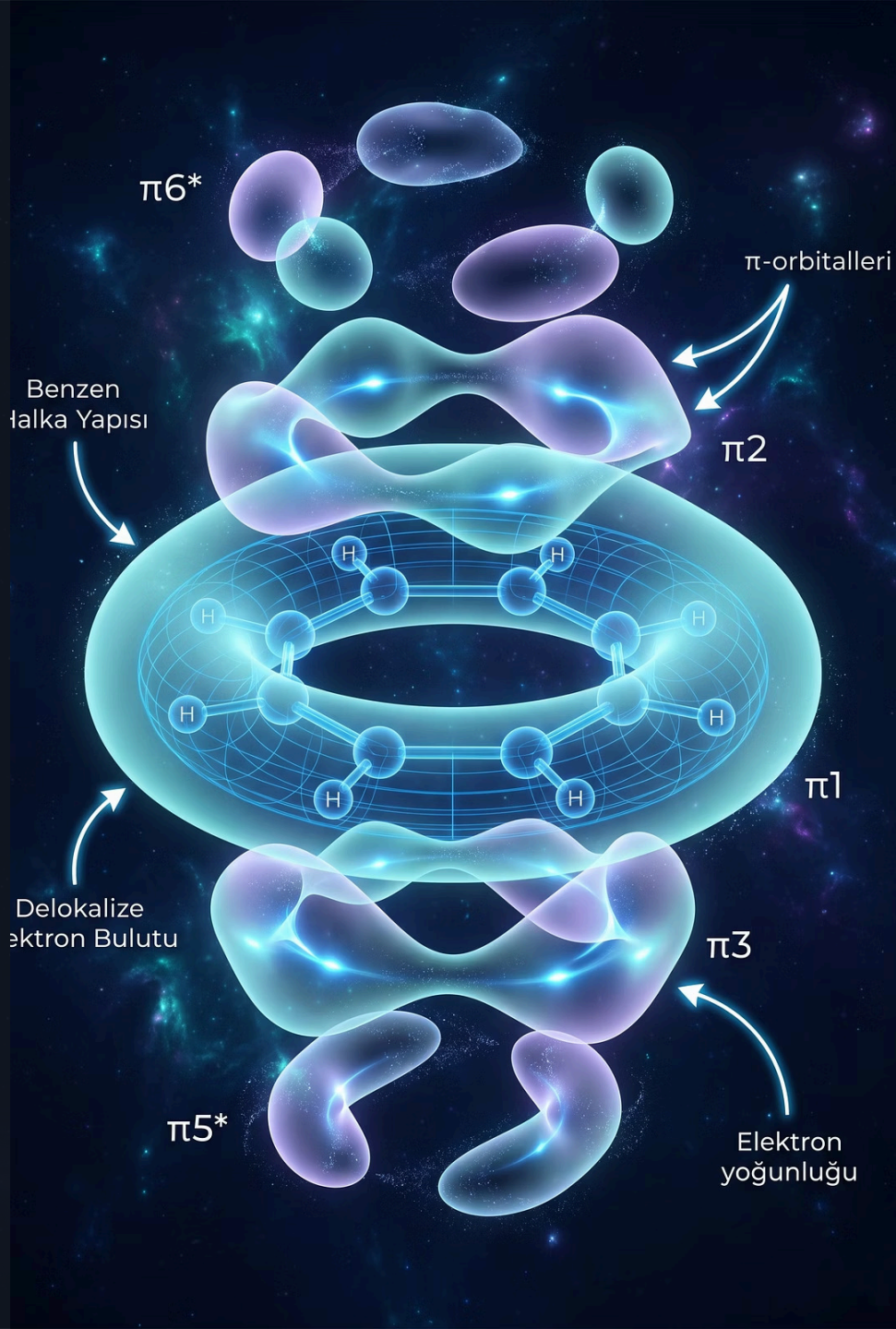
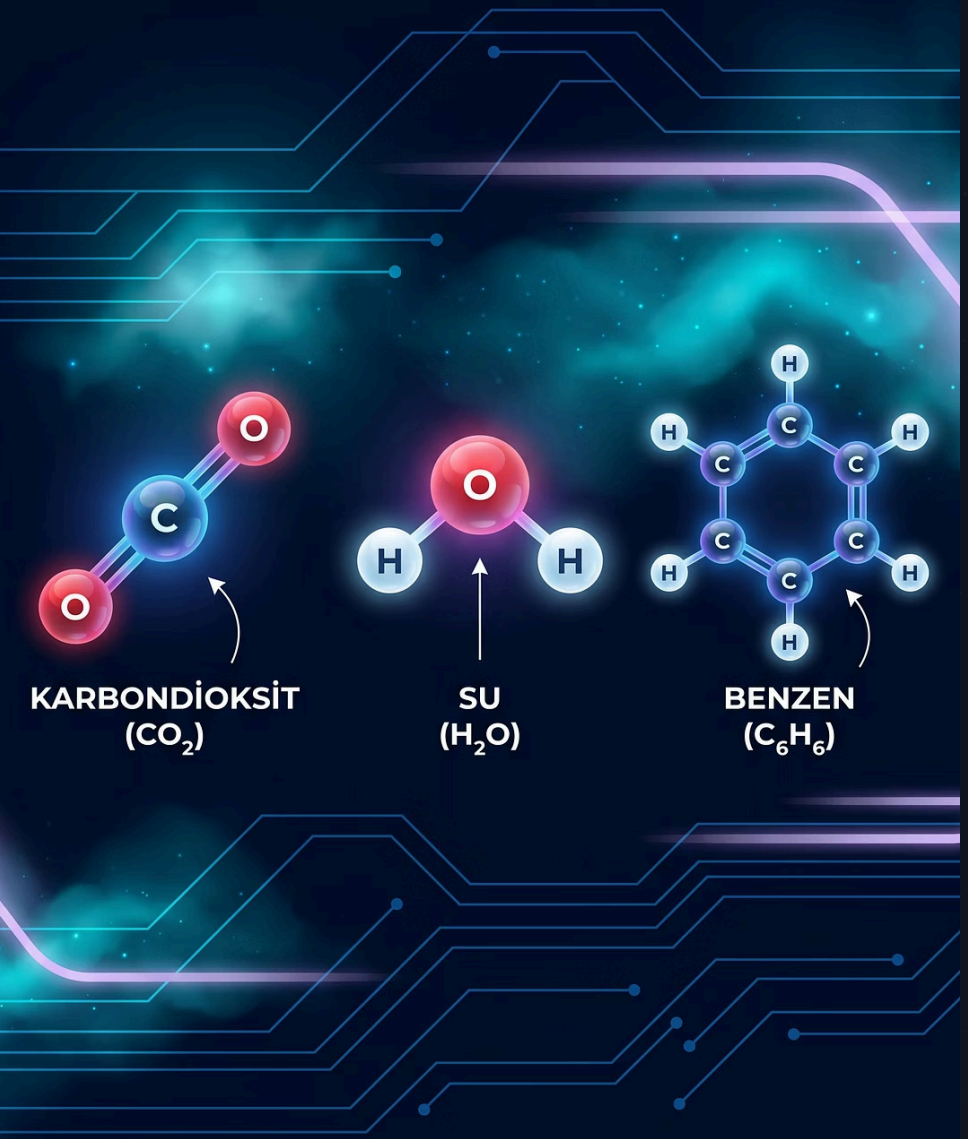
Moleküllerde Geometri ve Delokalizasyon

Ders Sunumu

Teradigma





Neden Her Molekül Farklı Bir Şekle Sahip?

CO_2

Tam 180° doğrusal bir çizgide dizilir

H_2O

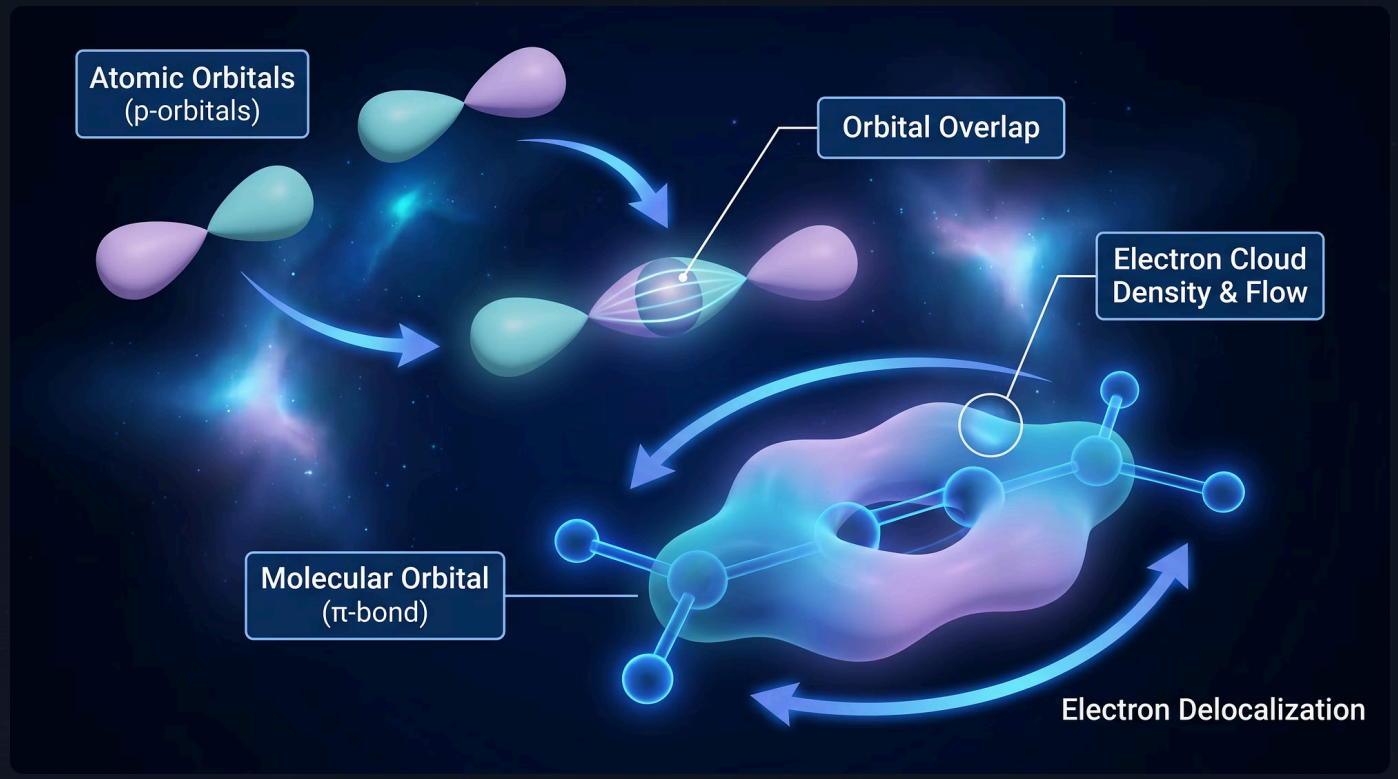
Tam 104,5° bükülmüş bir açıyla durur

Benzen (C_6H_6)

Altı köşeli düzlemsel bir halka oluşturur

Bu farklı geometriler tesadüf değil; her molekülün elektronları belirli kurallara göre organize edilmiştir ve bu organizasyon kuantum mekaniğinin yasalarıyla hassas biçimde tanzim edilmiştir.

Moleküler Orbital Teorisi: Delokalizasyon



1 Moleküler Orbital Oluşumu

Atomik orbitaller birleşerek **moleküler orbitaller** oluşturur

2 Delokalizasyon

Elektronlar tek bir atomla sınırlı kalmaz; tüm moleküle yayılmış halde bulunur — buna **delokalizasyon** denir

3 Ekstra Kararlılık

Delokalize elektronların enerji seviyeleri, lokalize elektronlara kıyasla daha düşüktür; bu fark moleküle ekstra kararlılık kazandırır

Moleküler Orbital Oluşumu İçin Üç Koşul

Enerji Yakınlığı

Atomik orbitallerin enerji seviyeleri birbirine yakın olmalıdır

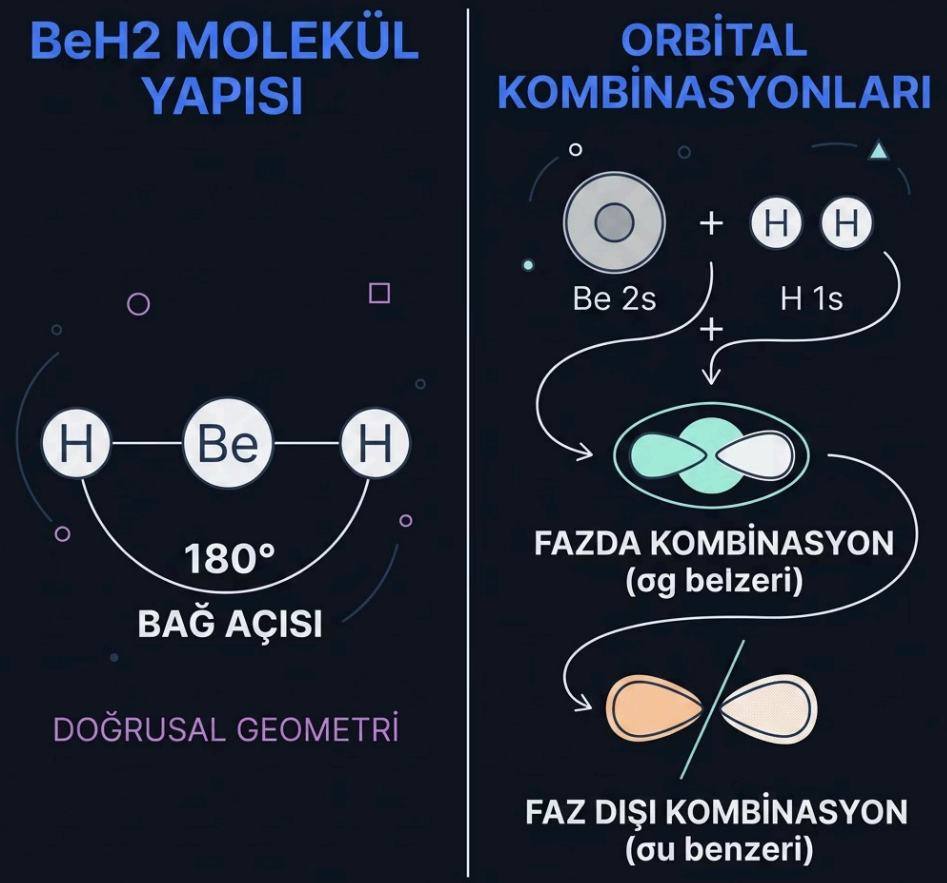
Örtüşme

Atomik orbitaller önemli ölçüde örtüşmelidir; örtüşme arttıkça etkileşim güçlenir

Simetri Uyumu

Yalnızca aynı simetriye sahip atomik orbitaller etkili biçimde birleşebilir

Doğrusal Molekül: BeH_2



Valans Elektronları

Toplam 4 valans elektronu en düşük enerjili iki moleküler orbitali doldurur; bağ mertebesi 2'dir

Orbital Kombinasyonları

Be'nin 2s orbitali ile iki H'nin 1s orbitalleri birleşir; biri fazda (σg benzeri), diğeri faz dışı (σu benzeri) kombinasyon oluşur

Doğrusal Geometri

Elektron itimini minimize ederek molekülü en kararlı konformasyona yerleştirir

Doğrusal Molekül: CO_2

Orbital Etkileşimleri

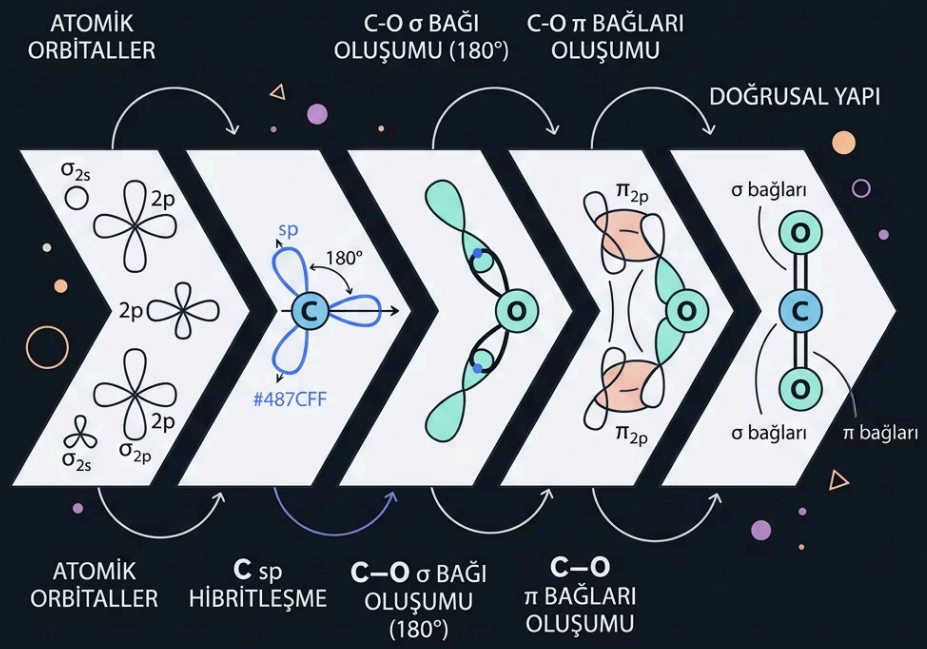
Merkezi C'nin 2s ve 2p orbitalleri, iki O'nun 2p orbitalleriyle etkileşime sokulur

Bağ Türleri

Hem σ hem π bağları oluşturulur: **2 σ bağı + 2 π bağı**

180° Bağ Açısı

Elektron gruplarının birbirinden mümkün olduğunca uzak durmasını sağlar ve elektrostatik itmeyi minimize eder



Walsh Diyagramları: Geometriyi Belirleyen Araç

Walsh Diyagramı Nedir?

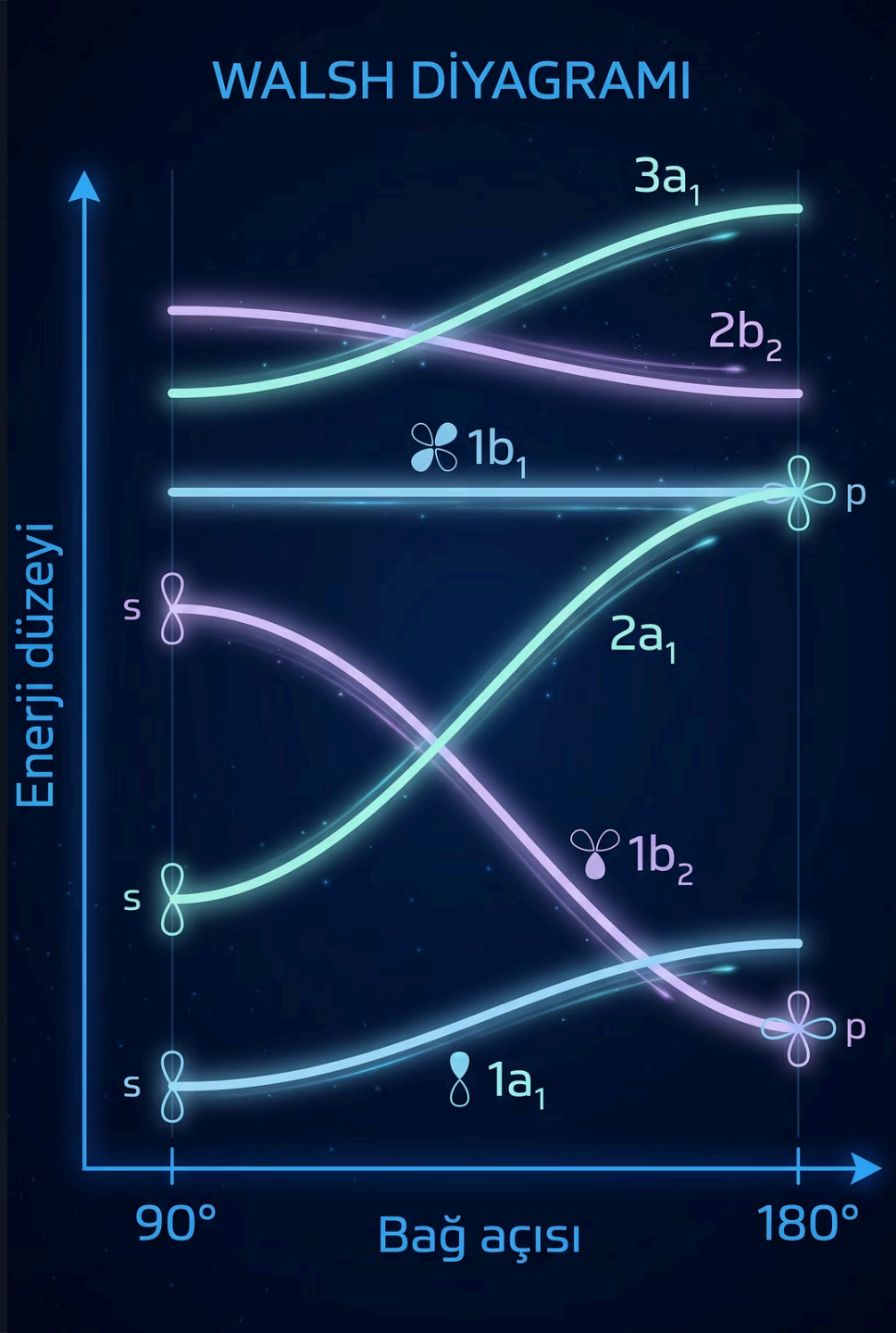
Bağ açısı değiştiğinde (90°'den 180°'ye) moleküler orbital enerjilerinin nasıl değiştiğini gösterir

Walsh Kuralı

Bir molekülün geometrisi, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjisini minimize eden yapı olarak belirlenir

BeH_2 Örneği

BeH_2 yalnızca 4 valans elektronu taşır; en düşük enerjili iki orbital doğrusal geometride daha kararlıdır → BeH_2 doğrusal

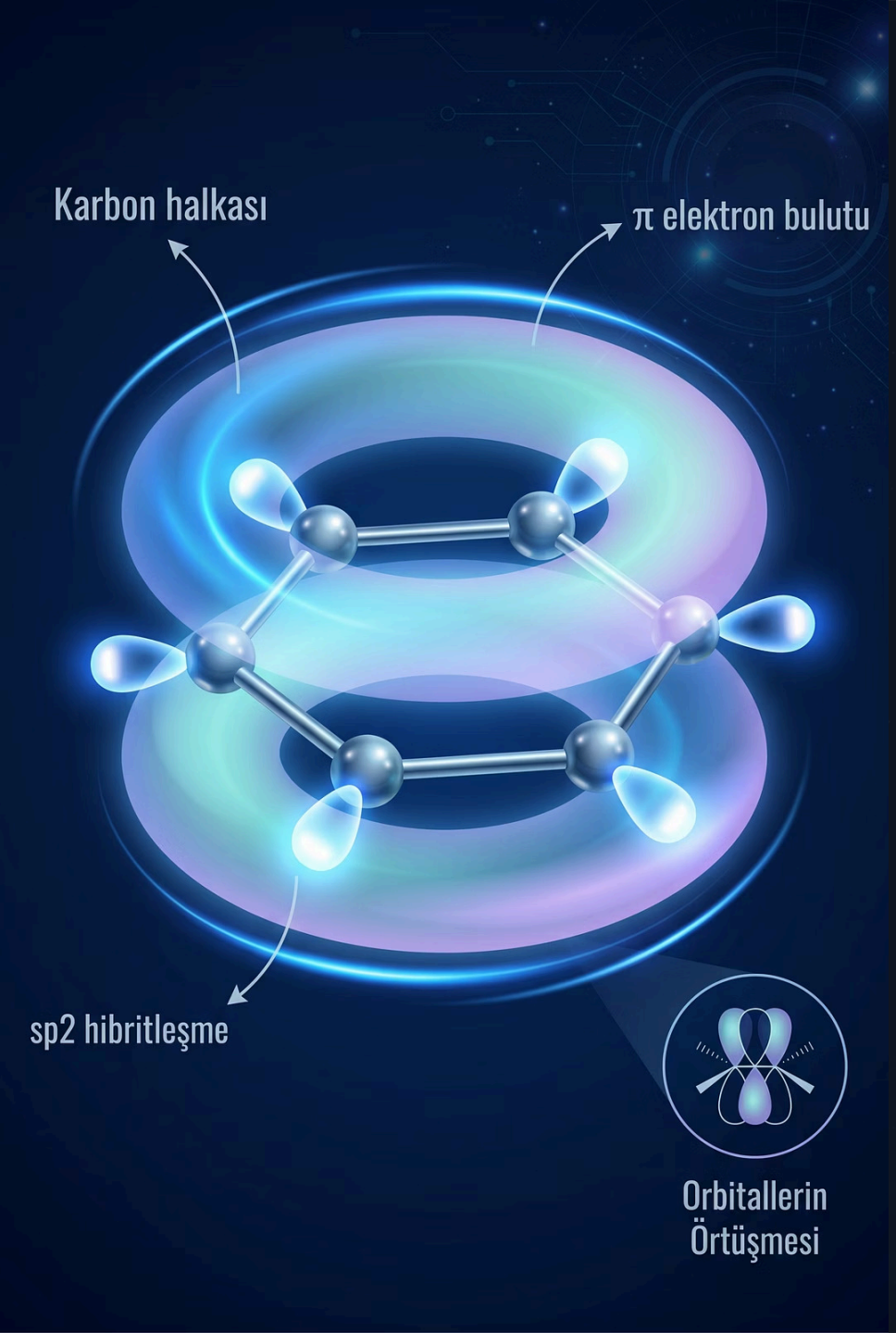


Walsh Diyagramı ile Su Molekülünün Geometrisi

H_2O **8 valans elektronu** taşır; yüksek enerjili orbitaller (3a1 ve 1b1) bükülmüş geometride daha düşük enerjiye yerleşir

Sonuç olarak su molekülü **104,5° bükülmüş yapıya** sahip kılınmıştır

> **Tefekkür Noktası:** Atomlar bu diyagramları görmüyor, hesaplamıyor. Peki neden her molekül tam doğru açıya yerleşiyor? Bu hassas ayar, kendi kendine gerçekleşebilir mi?



Benzen: Halkasal Delokalizasyon

1

sp^2 Hibritleşme

Altı C atomunun her biri sp^2 hibritleşmesine sahiptir; her karbonun bir hibritleşmemiş p orbitali bulunur

2

Sürekli Örtüşme

Bu p orbitalleri yan yana dizilerek halka çevresinde sürekli örtüşme sağlar

3

π Delokalizasyonu

Toplam 6 π elektronu tüm halka boyunca delokalize edilmiştir

Benzenin π Moleküler Orbitalleri

Benzen pi moleküler orbital enerji diyagramı: en altta tek bağlayıcı orbital (2 elektron)

1

En Düşük Enerjili Orbital

Tek başına bulunur → **2 elektron**

2

Dejenere Orbital Çiftleri

Bunun üzerinde iki dejenere orbital çifti bulunur → **4 + 4 = toplam 6 elektron**

3

Olağanüstü Kararlılık

Tüm bağlayıcı moleküler orbitaller dolar; bağ karşıtı orbitallerde elektron bulunmaz → **olağanüstü kararlılık**

Benzenin Rezonans Enerjisi

150

kJ/mol

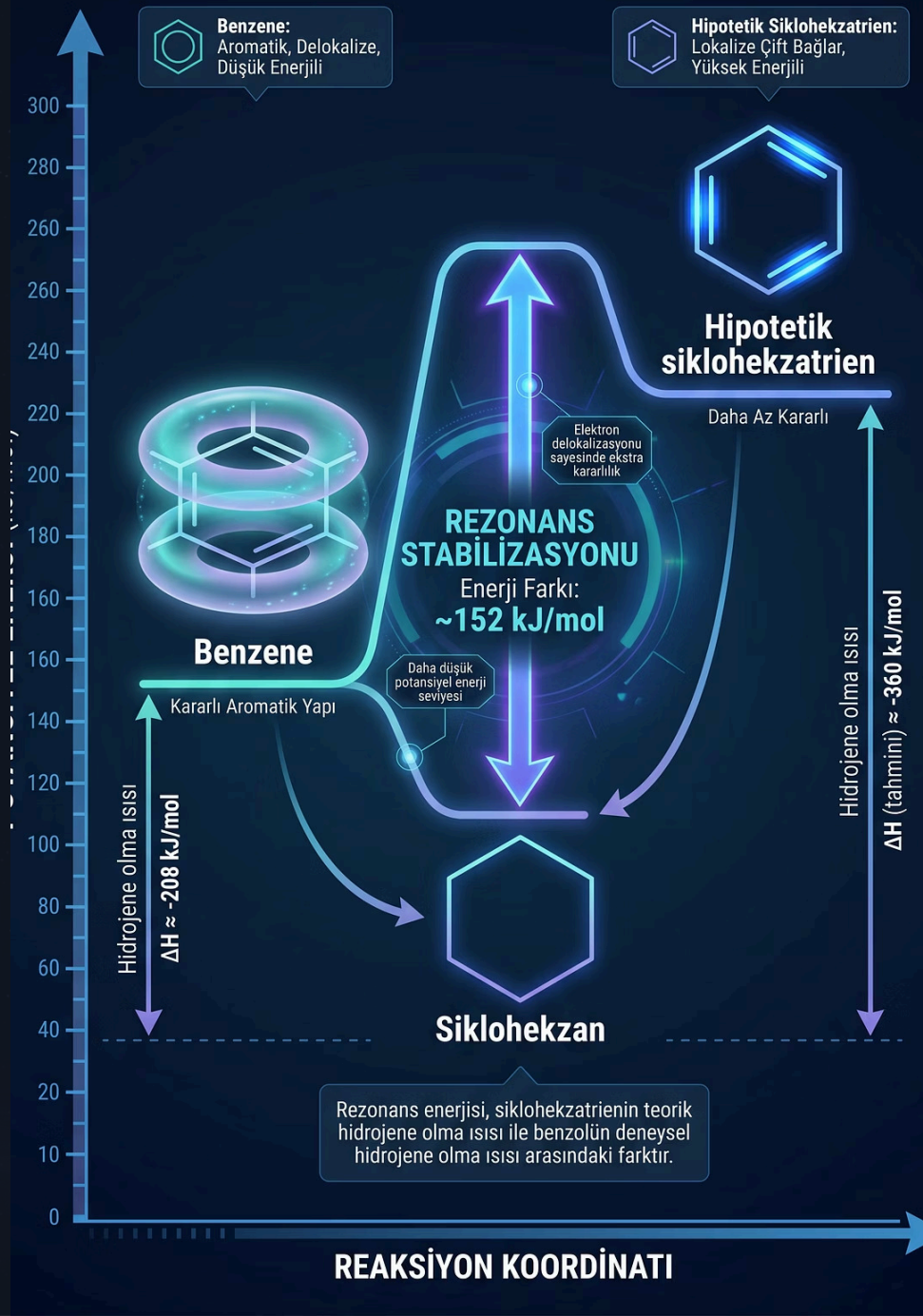
Benzenin hidrojenasyon ısısı, izole üç çift bağ içeren bir molekülün beklenen değerinden bu kadar düşüktür

Rezonans Enerjisi

Bu fark **rezonans enerjisi** ya da **delokalizasyon enerjisi** olarak adlandırılır

Organizasyondan Doğan Enerji

Bu enerji, hammadde atomlarda bulunmaz; altı karbonun belirli bir düzende organize edilmesiyle ortaya çıkar



Hückel Kuralı: Aromatikliğin Şartı

Bir molekülün aromatik sayılabilmesi için üç koşulun bir arada sağlanması gerekir:

Yapısal Koşul

Halkasal, düzlemsel ve tam konjuge yapıya sahip olmalıdır

4n + 2 Kuralı

4n + 2 adet π elektronu içermelidir (n = 0, 1, 2, 3...)

Sonuç

Bu koşullar sağlandığında tüm bağlayıcı orbitaller tam olarak dolar ve molekül ekstra kararlılık kazanır

Hückel Kuralının Örnekleri

Benzen (C_6H_6)

n = 1 → 4(1) + 2 = **6 π elektronu** → aromatik

Siklopentadienil Anyonu ($C_5H_5^-$)

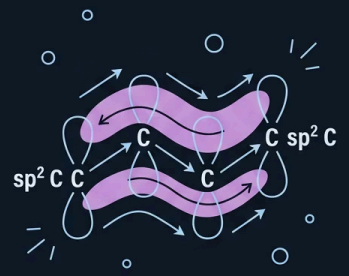
6 π elektronu → aromatik; bu, siklopentadienin olağandışı asitliğini açıklar

Siklobütadien (C_4H_4)

4 π elektronu (4n kuralı) → antiaromatik; son derece reaktif, düşük sıcaklıklarda bile dimerizasyona girer

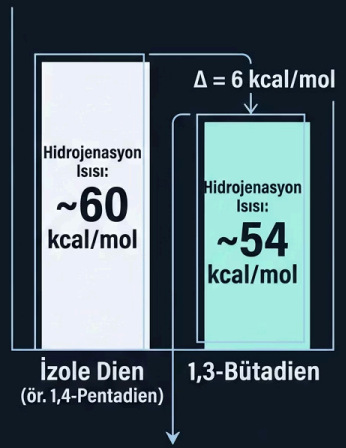
Konjugasyon ve Delokalizasyon Enerjisi

1,3-Bütadien Molekül Yapısı



Sürekli Pi Sistemi

Hidrojenasyon Isısı (ΔH)



Delokalizasyon Enerjisi

1,3-bütadien (CH_2=CH–CH=CH_2) molekülünde dört C atomunun her biri sp^2 hibritleşmesine sahiptir; p orbitalleri boyunca sürekli bir π sistemi oluşur

İzole Dien

İzole çift bağlar içeren bir dien **~60 kcal/mol** hidrojenasyon ısısına sahiptir

1,3-Bütadien

1,3-bütadien **~54 kcal/mol** hidrojenasyon ısısına sahiptir

Delokalizasyon Enerjisi

~6 kcal/mol'lük bu fark, konjugasyondan kaynaklanan delokalizasyon enerjisini temsil eder

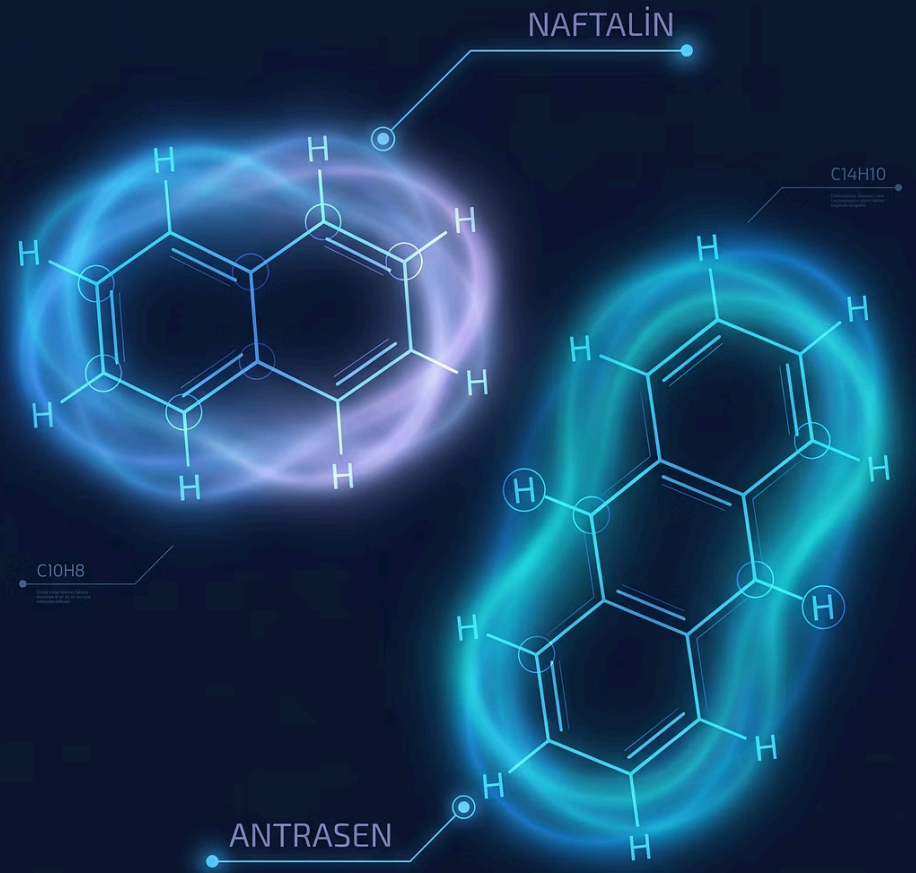
Poliaromatik Hidrokarbonlar

Naftalen ($C_{10}H_8$)

İki benzen halkasının birleşmesiyle oluşur. π elektronları tüm halka sistemi boyunca delokalize edilir; kararlılık artar

Antrasen ($C_{14}H_{10}$)

Üç benzen halkasının düzlemsel dizilişiyle oluşur. Her iki molekülde de π elektronları tüm halka sistemi boyunca delokalize edilir



Heteroaromatik Bileşikler

Piridin C_5H_5N

N'nin yalnız çifti pi sistemine katılmaz

Aromatik (6 π e^-)

Pirol C_4H_5N

N'nin yalnız çifti pi sistemine katılır

Aromatik (6 π e^-)

Piridin (C_5H_5N)

Bir C'nin N ile yer değiştirmesiyle oluşur; N'nin yalnız elektron çifti π sistemine katılmaz, hibrit orbitalinde kalır → **6 π elektronu** → aromatik

Pirol (C_4H_5N)

N'nin yalnız elektron çifti π sistemine katılır → **6 π elektronu** → aromatik

Biyolojik Önemi

DNA/RNA bazları, amino asitler ve pek çok ilaç molekülü heteroaromatik yapılar içerir

HAM MADDE VS. MOLEKÜLER DÜZEN

Hammadde ile Organizasyon Arasındaki Fark

Tek Başına Atom

Tek başına bir C atomunun rezonans enerjisi, aromatik kararlılığı veya halkasal geometrisi yoktur

Organizasyonun Gücü

Bu özellikler, atomların belirli açılarda, belirli mesafelerde ve belirli bir simetri ile organize edilmesiyle ortaya çıkar

Tefekkür

Organizasyon, bilgi gerektirir; bilgi ise İlim sahibi bir Varlığa işaret eder

Yasalar Betimler, Fail Olmaz

Walsh Diyagramları

HOMO enerjisinin nasıl minimize edildiğini gösterir; ancak atomlar bu diyagramları hesaplamaz

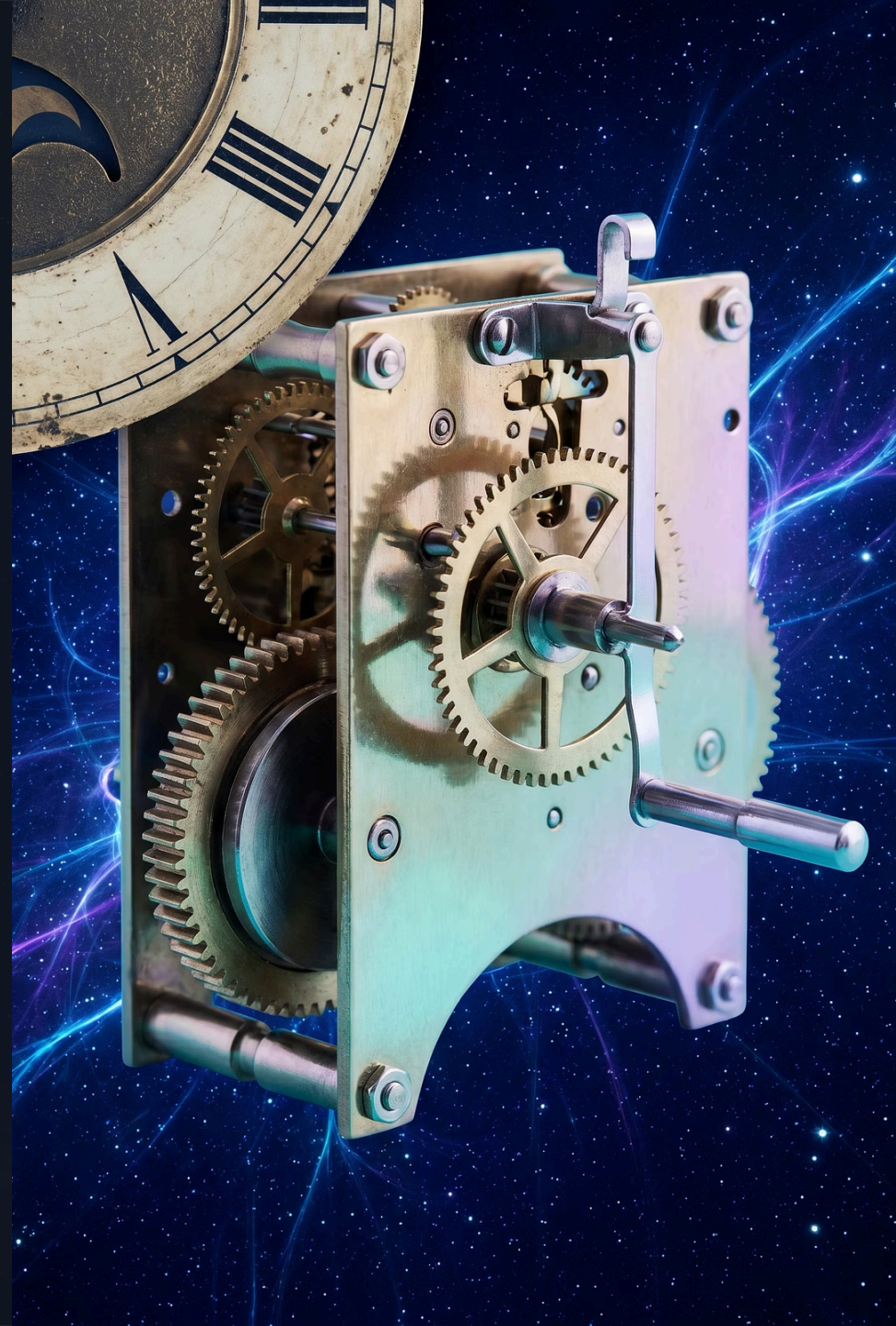
Schrödinger Denklemi

Elektronların dalga fonksiyonlarını tanımlar; ancak bu denklemin kendisi de açıklanması gereken bir fenomendir

Yasaların Sınırı

Yasalar olayların nasıl gerçekleştiğini betimler; neden bu yasaların bu şekilde kurulduğunu açıklamaz

Bir saat kendini kurmuyor; bir ev kendini inşa etmiyor. Peki bir molekül, kendini bu hassasiyetle düzenleyebilir mi?



Dersin Özeti: Hassas Düzenin İzleri

Molekül	Geometri	Temel Özellik
BeH_2	180° doğrusal	4 valans e^-, iki bağlayıcı orbital
H_2O	104,5° bükülmüş	8 valans e^-, HOMO bükülmüşte kararlı
Benzen	Düzlemsel halka	6 π e^-, 150 kJ/mol rezonans enerjisi
Siklobütadien	Düzlemsel halka	4 π e^-, antiaromatik, kararsız

Her geometri, kuantum mekaniğinin yasalarıyla hassas biçimde tanzim edilmiştir. Hammaddede bulunmayan bu özelliklerin belirli bir tertip sonucu ortaya çıkması, organizasyonun arkasındaki **İlim ve İrade**'yi düşündürür.